

Структура и диэлектрические свойства керамик Pb_2BWO_6 (B-Mg Co), полученных с использованием высокоэнергетической механоактивации

С.И. Раевская¹, С.П. Кубрин¹, А.А. Гусев², И.П. Раевский¹, И.Н. Захарченко¹, В.В. Титов¹,
Е.И. Ситало¹, М.А. Малицкая¹

¹Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия

Сложные перовскиты $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (B- Mg, Co, Mn) являются антисегнетоэлектриками и характеризуются высокой степенью упорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} . Для многих применений, в частности, для твердотельных накопителей энергии желательно уменьшить напряженность электрического поля, необходимого для индуцирования сегнетоэлектрической фазы и увеличить размытие максимума диэлектрической проницаемости. Обе этих цели могут быть достигнуты путем частичного разупорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} . Однако очень низкие температуры плавления вольфрамов не позволяют использовать традиционные методы изменения степени упорядочения, такие как длительный отжиг при высоких температурах [1, 2]. Нами предпринята попытка использовать для частичного разупорядочения $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ высокоэнергетическую механоактивацию. Этим методом ранее удалось разупорядочить ряд сложных перовскитов типа $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ (B^{3+} - Yb, In, Sc; B^{5+} - Nb, Ta) [3-6].

Использование для механоактивации высокоэнергонапряженной планетарно-центробежной мельницы- активатора АГО-2 с ускорением стальных шаров 40 g позволило уменьшить время, необходимое для синтеза $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (B- Mg, Co) с 20-30 час. до 10-20 мин. Рентгеноструктурные исследования показали, что порошки $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$, полученные механосинтезом имеют высокую степень упорядочения $S=0,9-0,95$. Вместе с тем температура T_m и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости керамик $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$, спеченных из этих порошков, очень зависит от температуры обжига, в то время как степень упорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} изменяется сравнительно мало. Образцы, имеющие размытые максимумы диэлектрической проницаемости, проявляют релаксороподобные свойства, в частности зависимость T_m от частоты хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера. Значения T_m меняются на 50-150 К при изменении температуры обжига в пределах 600-1000 °С. Поскольку степень химического (композиционного) упорядочения S , по рентгеноструктурным данным, от температуры обжига почти не зависит, возможными причинами столь сильной зависимости свойств от температуры обжига могут быть изменение размеров кристаллитов керамики, и/или загрязнение порошков железом при высокоэнергетической механоактивации в стальных барабанах с использованием стальных шаров, приводящее к образованию твердого раствора $\text{Pb}_2\text{B}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6\text{-Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00920_a.

1. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.* **32**, 989 (1979).
2. A.A. Bokov, I.P. Rayevsky, *Ferroelectrics*, **190** (1-4), 125 (1989).
3. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
4. Uršič et al., *J. Mater. Chem. C*, **3**, 10309 (2015).
5. I.P. Raevski et al., *Ferroelectrics* **525**, 54 (2018).
6. S.I. Raevskaya, et al, *Ferroelectrics* **542**, 28 (2019).